

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-027601

(43)Date of publication of application : 27.01.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 08-182413

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 11.07.1996

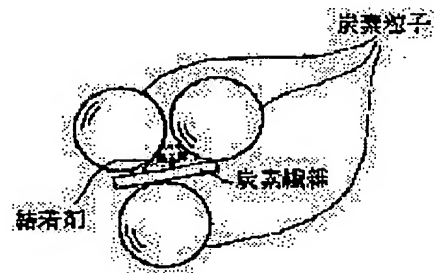
(72)Inventor : ITO TSUKANE

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve conductivity and charge/discharge cycle property by adding specified-size carbon fibers manufacture with vapor phase to carbon particles to produce a carbon negative electrode with vinylidene fluoride based fluorine contained rubber as binder.

SOLUTION: A secondary battery is formed with a positive electrode, nonaqueous electrolyte containing lithium and a carbon negative electrode possible to store and release lithium. The carbon negative electrode is produced with fluorine contained rubber as binder by adding carbon fibers (diameters of 0.1–0.3 μ m and lengths of 10–30 μ m) manufactured with vapor phase to carbon particles. The fluorine contained rubber is selected out of copolymer of vinylidene fluoride based vinylidene fluoride/propylene hexafluoride/propylene tetrafluoride and copolymer of vinylidene fluoride/propylene hexavinyldene. The fluorine contained rubber has great resistance to organic solvent in nonaqueous electrolyte and elasticity to provide carbon particle attracting force, maintain high conductivity with the addition of CARBON fibers during cycle operation and improve charge/discharge cycle property.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.10.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-27601

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02 D
	4/58			4/58
	4/62			4/62 Z
	10/40			10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-182413

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月11日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 伊藤 東

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

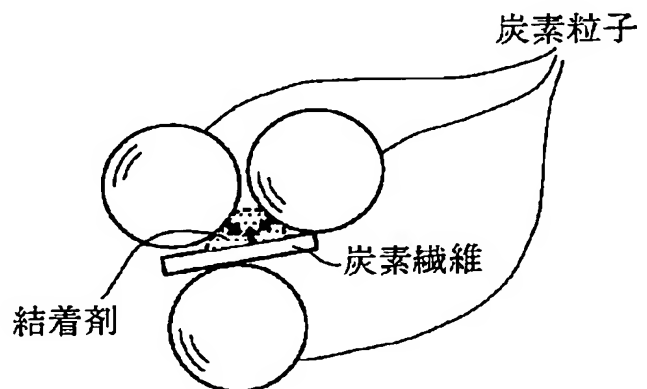
(74) 代理人 弁理士 中島 司朗

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 正極と、リチウム含有非水電解液と、リチウムの吸蔵放出が可能な炭素負極とを備えた非水電解質二次電池において、サイクル特性を向上させること。

【解決手段】 非水電解質二次電池に用いる炭素負極を、天然黒鉛粒子と、平均繊維径が0.1~0.3 μ mで平均繊維長が10~30 μ mの気相法による炭素繊維と、フッ素ゴムからなる結着剤とから構成することによって、電池のサイクル運転時における導電性を維持することができ、サイクル特性が向上される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、リチウムを含有する非水電解液と、リチウムの吸蔵放出が可能な炭素負極とを備えた非水電解質二次電池において、

前記炭素負極は、

炭素粒子と、気相法で製造された炭素繊維と、フッ素ゴムからなる結着剤とが、混合されてなることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 前記フッ素ゴムは、フッ化ビニリデン系であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】 前記フッ素ゴムは、フッ化ビニリデン／6 フッ化プロピレン／4 フッ化エチレンの共重合体及びフッ化ビニリデン／6 フッ化プロピレンの共重合体から選ばれたものであることを特徴とする請求項 2 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】 前記炭素繊維は、繊維径が 0.1～0.3 μm 且つ繊維長が 10～30 μm であることを特徴とする請求項 1～3 記載の何れかの非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムを吸蔵放出することのできる炭素負極を備えた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型軽量化及びコードレス化が進行するに伴って、高電圧、高エネルギー密度を得ることの出来る二次電池に対する要請が高まっているが、非水電解質二次電池は、この点で優れた性能を発揮するため注目されている。非水電解質二次電池の正極には、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウムなどの層状構造を有する金属酸化物が活物質として多く用いられている。

【0003】一方負極には、従来、リチウムを吸蔵放出することのできるリチウム金属やリチウム合金が、プレート状或は粉末状で活物質として用いられていた。このような活物質は、軽量で高エネルギー化しやすい点で優れているが、充電時に樹脂状結晶、苔状結晶、偏析などが生じることによって、負極に内部短絡、活物質の脱落、変形が発生しやすく、サイクル寿命の問題がある。

【0004】一方、負極材料として、層間にリチウムイオンをインターカレートさせる機能を持つ黒鉛やカーボンなどの炭素材料を用いることも提案されている。この場合、主な炭素材料としては、リチウムイオンをインターカレートさせる機能の優れた黒鉛粒子等の炭素粒子が用いられ、比較的サイクル特性の良好な非水電解質二次電池が得られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、炭素粒子を

負極に用いた場合、充放電サイクル運転時に、炭素粒子がリチウムイオンをインターカレート・デインターカレートしながら膨張収縮を繰り返し、それに伴う負極材料の脱落や導電性の低下する現象が見られ、これに対する負極の耐久性を向上させる技術が求められている。

【0006】このような課題に対して、例えば、特開平 6-111818 号公報では、負極材料として黒鉛粒子に炭素短繊維と結着剤を混合したものを用いることによって、黒鉛粒子の導電性及び電極の強度を向上させ、放電容量が大きく且つサイクル特性の優れた非水電解質二次電池が得られることも示されているが、更に優れたサイクル特性を持つものを開発することが望まれている。

【0007】本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、リチウムの吸蔵放出が可能な炭素負極を備えた非水電解質二次電池において、従来より優れた充放電サイクル特性を持つものを提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するため、本発明では、非水電解質二次電池において、炭素粒子と、気相法で製造された炭素繊維と、フッ素ゴムからなる結着剤とが混合されてなる炭素負極を用いた。これによって、従来の炭素電極を用いた非水電解質二次電池と比べて、充放電サイクル特性が大きく向上されることがわかった。

【0009】炭素負極に炭素粒子と炭素繊維と結着剤を用いると、炭素粒子間の導電性が良好となり良導電性のネットワークが形成される。これによって、放電容量が向上すると共に電極の強度が向上される。ここで、用いる炭素粒子が黒鉛粒子である場合には、黒鉛粒子の層間が炭素繊維の径方向に配列するため、リチウムを容易にインターカレートすることが出来る。また、気相法の炭素繊維自体にも、ある程度リチウムをインターカレートさせる機能がある。

【0010】本発明では更に、炭素繊維として弾力性に優れた気相法の炭素繊維を用い、結着剤として、非水電解液に対する耐性が良好で且つ弾力性の良好なフッ素ゴムを用いており、それによって電極強度が大きく向上すると考えられる。フッ素ゴムとしては、フッ化ビニリデン系のフッ素ゴムが好ましく、特に、フッ化ビニリデン／6 フッ化プロピレン／4 フッ化エチレンの共重合体やフッ化ビニリデン／6 フッ化プロピレンの共重合体が好ましい。

【0011】また、炭素繊維としては、繊維径が 0.1～0.3 μm 且つ繊維長が 10～30 μm であることが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】図 1 は、本発明の一実施の形態に係る非水電解質二次電池の縦断面図である。図に示すように、この非水電解質二次電池はコイン型の電池であっ

て、正極活物質が結着されてなる円形状の正極 1 と、炭素材料が結着されてなる円形状の負極 2 と、ポリプロピレン製の微多孔性膜に非水電解液が含浸された円形状のセパレータ 3 と、金属箔からなる円形状の正極集電体 4 及び負極集電体 5 と、ステンレス板からなる円筒形状の正極外装缶 6 と、正極外装缶 6 の開口部を覆うステンレス板からなる円形状の負極外装缶 7 と、正極外装缶 6 と負極外装缶 7 とを絶縁するポリオレフィン製のリング状の絶縁パッキング 8 とから構成されている。

【0013】負極外装缶 7 の外周は、正極外装缶 6 の開口部から正極外装缶 6 の内側に入り込んでおり、正極外装缶 6 の外周面との間に絶縁パッキング 8 が介挿されることによって、正極外装缶 6 と負極外装缶 7 とは互いに絶縁された状態で固定されている。そして、正極外装缶 6 と負極外装缶 7 と絶縁パッキング 8 によって密閉された空間内に、負極集電体 5、負極 2、セパレータ 3、正極 1、正極集電体 4 が、圧接された状態でこの順に収納されている。

【0014】正極 1 は、正極活物質と結着剤と導電剤とが混合された合剤を、正極集電体 4 の材料となる金属箔上に塗布して、プレスすることにより成形されたものである。正極活物質の例としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムマンガン酸化物、五酸化バナジウム、三酸化モリブデン等を挙げることができる。結着剤としては、ポリ 4 フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等を挙げることができる。導電剤の例としてはカーボンブラックを挙げることができる。

【0015】非水電解液は、混合溶媒に電解質を所定の濃度で溶解させたものである。混合溶媒は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン等の溶媒を混合したものであって、電解質としては、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、六フッ化リン酸リチウムを挙げることができる。

【0016】負極 2 は、炭素材料と結着剤とからなる合剤を、負極集電体 5 の材料となる金属箔上に塗布してプレスすることによって成形されたものである。正極集電体 4 及び負極集電体 5 の材料としては、ステンレス、アルミニウム、銅の金属箔を挙げることができる。炭素材料としては、炭素粒子と気相法で製造された黒鉛化炭素繊維との混合物を用いる。

【0017】炭素粒子としては、黒鉛粒子を用いる。中心粒子径の分布範囲が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ のものが一般的であって入手しやすいが、粒子径はできるだけ小さい方が電極内に仕込む炭素粒子の量を多くすることができる点で好ましく、粒子径のばらつきも小さい方が電極内での導電性を均一にできる点で好ましい。気相法による黒鉛化炭素繊維は、炭化水素を熱分解することによって製造する。具体的には、高温に保たれた鉄微粒子（直径約 $10 \sim 20 \text{ nm}$ ）上に、水素で希釈された炭化水素ガスを

ゆっくり流し、次第に炭素繊維を成長させることによって製造する。

【0018】気相法による黒鉛化炭素繊維は、黒鉛の電気伝導性のよい方向が繊維軸の方向と一致しているため、繊維軸方向の伝導性がよい。また、繊維が強靱で弾性を有し、炭素粒子と混合したときに折れにくい性質を持っている。気相法による製造条件を様々に調整することによって、繊維長、繊維径の異なったものが作製され、繊維径 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度の細い炭素繊維を製造することもできる。

【0019】用いる炭素繊維の繊維長及び繊維径は、炭素粒子間の導電性を確保すると共に炭素粒子の量を多くし且つ電極の弾力性を確保する観点から、できるだけ長く且つ細い方が好ましいが、長過ぎたり細すぎたりすると強度の問題があるので、平均繊維長としては $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、平均繊維径としては $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0020】結着剤としては、電解液に対する耐性が優れ且つ弾力性を有するフッ素ゴムを用いる。フッ素ゴムの中でもフッ化ビニリデン系のフッ素ゴムが好ましい。フッ化ビニリデン系のフッ素ゴムの中でも、3 元系のフッ化ビニリデン／6 フッ化プロピレン／4 フッ化エチレンの共重合体や、2 元系のフッ化ビニリデン／6 フッ化プロピレンの共重合体が好ましく、耐溶剤性の点で、特に 3 元系のフッ化ビニリデン／6 フッ化プロピレン／4 フッ化エチレンの共重合体が好ましい。

【0021】図 2～図 5 は、負極内の炭素粒子並びに炭素繊維の様子を模式的に示す図である。これらの図を参照しながら、充放電サイクル時の負極内の様子並びに本発明の効果について考察する。図 2 は、負極の炭素材料として炭素粒子だけが用いられ、結着剤の弾力性がない場合を示している。

【0022】サイクル運転の初期には、実線で示すように、炭素粒子は互いに接触して導電性が確保されている。サイクル運転に伴って、炭素粒子は、リチウムのインターカレート及びデインターカレートを繰り返して膨張収縮を繰り返す。例えば、黒鉛粒子の場合、インターカレート時に結晶軸方向に 3% 延びる。従って、サイクル運転に伴って、図中に点線で示すように、炭素粒子どうしの接触性が低下して導電性が低下する。この結果、十分な放電容量が得られなくなる。

【0023】図 5 は、炭素粒子と弾性力のある結着剤とを用いる場合を示している。この場合、図中矢印に示すように、この結着剤によって、炭素粒子どうしを引き寄せる力を働かせることができるので、サイクル運転時にも、導電性を維持することはできる。ただし、後述する実験結果に示されるように、この効果は小さいものと考えられる。

【0024】図 3 は、負極の炭素材料として、炭素粒子に炭素繊維が添加されたものを用いる場合を示してい

る。サイクル運転の初期には、実線で示すように炭素粒子は、粒子どうしの接触及び炭素繊維の接続作用で、導電性が確保されている。サイクル運転の進行に伴って、炭素粒子は膨張収縮を繰り返すので、図中に点線で示すように、炭素粒子どうしの接触性が低下して導電性が低下はするが、炭素繊維に弾力性があるためその接続作用が維持されて、図 2 の場合と比べてサイクル運転時の導電性が向上されている。

【0025】図 4 は、負極の炭素材料として炭素粒子に炭素繊維が添加されたものを用い、結着剤としてフッ素ゴムを用いる場合を示している。フッ素ゴムは、非水電解液中の有機溶剤に対する耐性が大きく且つ弾力性を有しているため、図中矢印に示すように、この結着剤によって炭素粒子どうしを引き寄せる力を長く働かせることができる。従って、炭素繊維の添加による高導電性を、サイクル運転時にも維持することができる。これによって、サイクル特性の向上は顕著となる。

【0026】また、炭素材料がフッ素ゴムに結着されることによって、充放電のサイクル運転に伴う炭素材料の脱落や金属箔からの剥離を防止することができる。

【0027】

【実施例】以下のように、本発明の実施例の炭素負極と、その比較例の炭素負極とを作製し、充放電サイクル特性に与える影響を検討する実験を行った。

（実施例 1）中心粒子径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の分布範囲にある天然黒鉛粒子を 90 重量%、平均繊維径が $0.3 \mu\text{m}$ で平均繊維長が $15 \mu\text{m}$ の気相法による黒鉛化炭素繊維（以下、炭素繊維 A と記載する）を 7 重量%、結着剤としてのフッ化ビニリデン/6 フッ化プロピレン/4 フッ化エチレンの共重合体を 3 重量%とて、十分に混合した。フッ化ビニリデン/6 フッ化プロピレン/4 フッ化エチレンの共重合体として、具体的には、デュポン社製のバイトン GF（商品名）を用いた。以下、これを結着剤 A と記載する。

【0028】この混合物を、溶剤であるメチルエチルケトンでペースト状にし、厚さ $20 \mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、ロールプレスして塗布層の厚みを $100 \mu\text{m}$ にした。これを $10 \times 10 \text{mm}$ のサイズに打ち抜き、温度 250°C で真空乾燥処理を行うことによって、炭素負極を作製した。この炭素負極には、天然黒鉛粒子が 12.3mg 及び炭素繊維 A が 1.0mg 含有されている。

【0029】（実施例 2）中心粒子径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の分布範囲にある天然黒鉛粒子を 87 重量%、炭素繊維 A を 10 重量%、結着剤 A を 3 重量%とて混合し、実施例 1 と同様にして炭素負極を作製した。この炭素負極には、天然黒鉛粒子が 11.6mg 及び炭素繊維 A が 1.4mg 含有されている。

【0030】（実施例 3）中心粒子径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の分布範囲にある天然黒鉛粒子を 92 重量%、炭素繊維 A を 5 重量%、結着剤 A を 3 重量%とて混合し、実施

例 1 と同様にして炭素負極を作製した。この炭素負極には、天然黒鉛粒子が 13.0g 及び炭素繊維 A が 0.7mg 含有されている。

【0031】（比較例 1）中心粒子径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の分布範囲にある天然黒鉛粒子を 97 重量%、結着剤 A を 3 重量%とて混合し、実施例 1 と同様にして炭素負極を作製した。この炭素負極には、天然黒鉛粒子が 13.9mg が含有されている。

（比較例 2）中心粒子径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の分布範囲にある天然黒鉛粒子を 95 重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン粉末を 5 重量%とて混合し、この混合物を溶剤である N-メチル-2-ピロリドンでペースト状にし、実施例 1 と同様にして炭素負極を作製した。

【0032】この炭素負極には、天然黒鉛粒子が 13.8mg が含有されている。

（比較例 3）中心粒子径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の分布範囲にある天然黒鉛粒子を 90 重量%、炭素繊維 A を 5 重量%、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末を 5 重量%とて混合し、この混合物を溶剤である N-メチル-2-ピロリドンでペースト状にし、実施例 1 と同様にして炭素負極を作製した。

【0033】この炭素負極には、天然黒鉛粒子が 12.8mg 及び炭素繊維 A が 0.7mg 含有されている。

（比較例 4）中心粒子径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の分布範囲にある天然黒鉛粒子を 90 重量%、炭素繊維 A を 7 重量%、結着剤としてのスチレンブタジエンゴム粉末を 3 重量%とて混合し、この混合物を溶剤であるトルエンでペースト状にし、実施例 1 と同様にして炭素負極を作製した。

【0034】この炭素負極には、天然黒鉛粒子が 12.0mg 及び炭素繊維 A が 0.93mg 含有されている。

（比較例 5）中心粒子径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の分布範囲にある天然黒鉛粒子を 90 重量%、平均繊維径が $8 \mu\text{m}$ で平均繊維長が $50 \mu\text{m}$ のピッチ系黒鉛化炭素繊維（以下、炭素繊維 B と記載する）を 7 重量%、結着剤 A を 3 重量%とて混合し、実施例 1 と同様にして炭素負極を作製した。

【0035】この炭素負極には、天然黒鉛粒子が 10.0mg 及びピッチ系黒鉛化炭素繊維が 0.96mg 含有されている。

（比較例 6）中心粒子径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の分布範囲にある天然黒鉛粒子を 89 重量%、炭素繊維 A を 6 重量%、結着剤としてのポリ 4 フッ化エチレン樹脂粉末を 5 重量%とて混合し、実施例 1 と同様にして炭素負極を作製した。

【0036】この炭素負極には、天然黒鉛粒子が 12.6mg 及び炭素繊維 A が 0.8mg が含有されている。なお、上記各比較例において、炭素粒子/炭素繊維/結着剤の混合比は、充放電サイクル特性にとって最も好ましいと考えられる比率に設定した。また、炭素粒子の粒

径や炭素繊維の繊維径及び繊維長は、電子顕微鏡により測定した。

【0037】（実験）

〔実験方法〕実施例及び比較例の各炭素負極を用いて、以下に示す方法で試験電池TC1～TC9を作製した。正極活物質としてのリチウムコバルト酸化物（ LiCoO_2 ）を70重量%、導電剤としてのアセチレンブラックを20重量%、結着剤としてのポリ4フッ化エチレン樹脂粉末を10重量%とて十分に混合する。その混合物62mgを、正極集電体4としての厚さ20 μm のアルミニウム箔上に塗布して、約1t/cm²の圧力で圧着成形することにより10×10mmのサイズに成形し、これを正極とする。

【0038】作製した正極と各炭素負極とを、セパレータ部材である多孔性ポリプロピレンフィルムを介挿させながら積層し、その両外側面にガラス板からなる押さえ板を配設し、このガラス板をクリップで挟んで固定して

セルユニットを作製する。このセルユニットを、リチウム製の参照電極が付いたガラスセル容器に配設し、エチレンカーボネート/ジメチルエーテルの等容積混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムが1.0M/L溶解された非水電解液を充たし、正極と負極と参照電極との3端子電池を作製する。

【0039】この試験電池においては、正極の容量は負極の容量の約2倍に設定され、電池の放電容量が負極支配の構成となっており、負極の劣化が電池のサイクル特性に与える影響が現れやすくなっている。このように作製した試験電池を、実施例1～3及び比較例1～6の炭素負極に対応させて、試験電池TC1～TC9とする。この試験電池TC1～TC9における炭素粒子、炭素繊維、結着剤の種類及び混合比を表1にまとめる。

【0040】

【表1】

試験電池の種類	負極の構成	比率(重量%)	初回放電容量	100回サイクル目放電容量	サイクル特性
試験電池TC1	天然黒鉛粒子 炭素繊維A フッ素ゴム	90 7 3	4.08mAh	3.88mAh	95%
試験電池TC2	天然黒鉛粒子 炭素繊維A フッ素ゴム	87 10 3	3.94mAh	3.70mAh	93.9%
試験電池TC3	天然黒鉛粒子 炭素繊維A フッ素ゴム	92 5 3	4.10mAh	3.81mAh	92.9%
試験電池TC4	天然黒鉛粒子 フッ素ゴム	97 3	4.14mAh	3.06mAh	73.9%
試験電池TC5	天然黒鉛粒子 ポリフッ化ビニリデン	95 5	4.10mAh	2.97mAh	72.4%
試験電池TC6	天然黒鉛粒子 炭素繊維A ポリフッ化ビニリデン	95 5 5	4.00mAh	3.44mAh	86.0%
試験電池TC7	天然黒鉛粒子 炭素繊維A スチレンブタジエンゴム	90 7 3	4.03mAh	3.10mAh	76.9%
試験電池TC8	天然黒鉛粒子 炭素繊維B フッ素ゴム	90 7 3	3.35mAh	2.85mAh	80.3%
試験電池TC9	天然黒鉛粒子 炭素繊維A ポリフッ化エチレン	89 6 5	4.04mAh	3.55mAh	87.9%

試験電池TC1～TC9を用いて、充放電サイクル運転に伴う放電容量の変化を追跡した。充放電サイクルにおいて、充電は負極の電位が参照電極に対して0Vになる

まで定電流（0.2mA/cm²）で行い、放電は負極の電位が参照電極に対して0.5Vになるまで行う。

【0041】そして、2サイクル目の放電容量を初回の

放電容量とし、これに対する放電容量の変化を求めた。

【結果及び考察】表 1 には、初回の放電容量と 100 サイクル目の放電容量とサイクル特性の値が示されている。このサイクル特性の値は、初回の放電容量に対する 100 サイクル目の放電容量の比率である。

【0042】図 6 は、充放電のサイクル数に対する放電容量の変化を示すグラフである。この図 6 及び表 1 の結果から、試験電池 TC1～TC3 は、試験電池 TC4～TC9 と比較して放電容量の変化が少なく、優れたサイクル特性を有していることがわかる。即ち、サイクル特性を向上させるためには、炭素粒子と炭素繊維 A と結着剤 A との組合せからなる炭素負極を用いることが効果的であることを示している。

【0043】また、試験電池 TC1～TC3 どうしを比較すると、炭素繊維 A の添加量によってもサイクル特性が変わり、試験電池 TC1 のような比率とすることが最も好ましいことがわかる。試験電池 TC7、TC9 は、試験電池 TC1～TC3 と比べて、結着剤の種類が異なっており、試験電池 TC1～TC3 ではフッ素ゴムが用いられているのに対して、試験電池 TC7 ではスチレンブタジエンゴム、試験電池 TC9 ではポリフッ化エチレンが用いられている。そして、試験電池 TC1～TC3 のサイクル特性の値は、試験電池 TC7 並びに試験電池 TC9 のサイクル特性の値と比べて高くなっている。

【0044】これは、フッ素ゴムが弾性力を有し有機溶剤に対する耐性も高いのに対して、スチレンブタジエンゴムは弾性力を有するが有機溶剤に対する耐性が低く、ポリフッ化エチレンは有機溶剤に対する耐性はあるが弾性力を有しないためと考えられる。表 1 の結果に基づいて更に考察する。

【0045】黒鉛粒子に炭素繊維 A が添加されている試験電池 TC6、TC7、TC9 や炭素繊維 B が添加されている試験電池 TC8 は、黒鉛粒子のみの試験電池 TC4、TC5 と比べてサイクル特性の値が高くなっているが、この中で最もサイクル特性の値が高い試験電池 TC9 においても向上値は 15 % 程度である。また、炭素材料が黒鉛粒子のみである試験電池 TC4 と試験電池 TC5 とを比べると、結着剤にフッ素ゴムを用いた試験電池 TC4 の方がサイクル特性の値は高いが、その差はわずかである。

【0046】これに対して、炭素粒子に炭素繊維 A と結着剤 A との両方を添加した試験電池 TC1～TC3 は、20 % 程度の向上を示している。これは、炭素粒子に炭素繊維 A と結着剤 A とを添加することによるサイクル特性の向上効果が、炭素粒子に炭素繊維 A を加える効果と、炭素粒子に結着剤 A を加える効果とをプラスした以上の相乗的なものであることを示している。

【0047】また、結着剤にポリフッ化ビニリデンを用いた試験電池 TC5 と試験電池 TC6 との比較では、炭素繊維 A を添加した試験電池 TC6 は試験電池 TC5 よ

りサイクル特性の値が 86.0-72.4=13.6 % 高くなっているのに対して、結着剤にフッ素ゴムを用いた試験電池 TC4 と試験電池 TC1～3 との比較では、炭素繊維 A を添加した試験電池 TC1 は試験電池 TC4 よりサイクル特性の値が 20 % 程度高くなっている。

【0048】これも、炭素粒子に炭素繊維 A と結着剤 A との両方を組合せることによって得られるサイクル特性の向上効果が、相乗的なものであることを示している。

（その他の事項）なお、上記実施例では、フッ化ビニリデン/6 フッ化プロピレン/4 フッ化エチレンの共重合体として、バイトン GF を用いたが、この他にダイキン工業社のダイエル（商品名）を用いても同様の結果が得られる。また、結着剤として、フッ化ビニリデン/6 フッ化プロピレンの共重合体を用いても同様の効果が得られ、それ以外のフッ化ビニリデン系のフッ素ゴムを用いた場合にも、同様の効果が得られるものと考えられる。

【0049】また更に、フッ化ビニリデン系以外のフッ素ゴムを用いた場合にも、同様の効果が期待できる。また、上記実施例では、炭素粒子として天然黒鉛粒子を用いたが、本発明で用いる炭素粒子は、黒鉛粒子に限定されることがなく、一般的な炭素粒子を用いて実施することができる。

【0050】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、正極と、リチウム含有非水電解液と、リチウムの吸蔵放出が可能な炭素負極とを備えた非水電解質二次電池において、炭素負極が、炭素粒子と、気相法で製造された炭素繊維と、フッ素ゴムからなる結着剤とが混合された構成とすることによって、充放電サイクル特性のレベルを、従来実現できなかったレベルにまで向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施の形態に係る非水電解質二次電池の縦断面図である。

【図 2】負極内の炭素粒子の様子を模式的に示す図である。

【図 3】負極内の炭素粒子並びに炭素繊維の様子を模式的に示す図である。

【図 4】負極内の炭素粒子、炭素繊維並びに結着剤の様子を模式的に示す図である。

【図 5】負極内の炭素粒子及び結着剤の様子を模式的に示す図である。

【図 6】試験電池 TC1～TC9 について、充放電のサイクル数に対する放電容量の変化を示すグラフである。

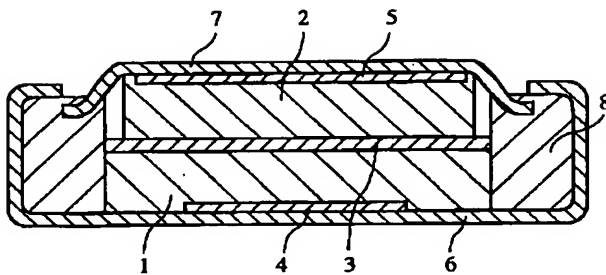
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 5 負極集電体

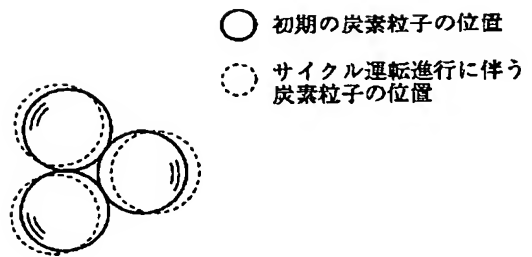
6 正極外装缶

7 負極外装缶

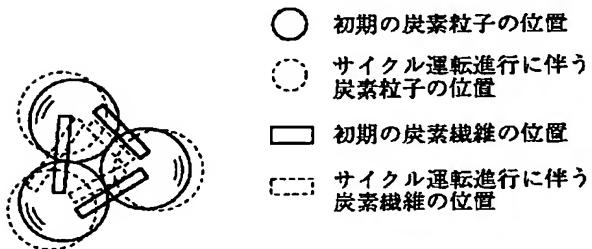
【図1】



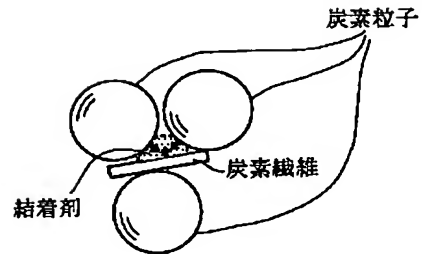
【図2】



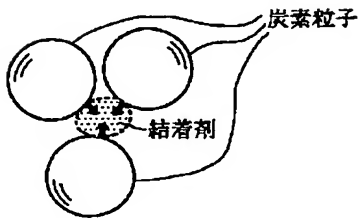
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

